

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-036243

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/02  
H01J 1/304

(21)Application number : 10-203249

(71)Applicant : ISE ELECTRONICS CORP

(22)Date of filing : 17.07.1998

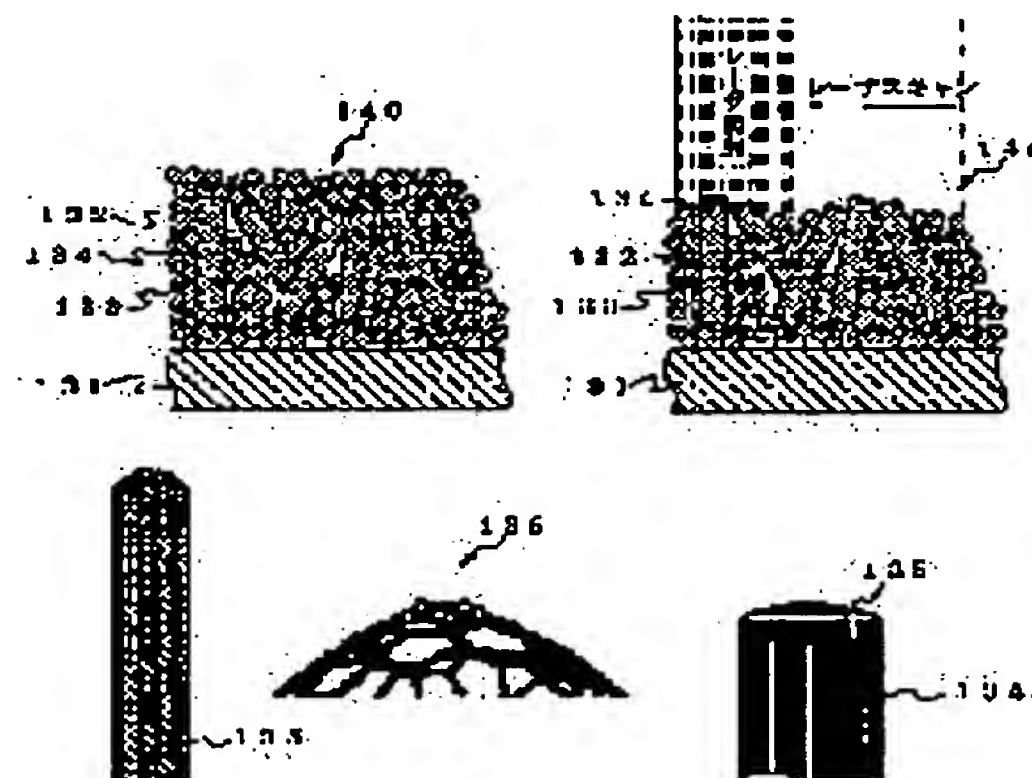
(72)Inventor : KAMIMURA SASHIRO  
NAGAMEGURI TAKESHI  
YOTANI JUNKO

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRON EMITTING SOURCE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase electron emission from a tip and improve durability by forming, on a board, a pattern formed from bundle paste wherein bundles composed by collecting plural carbon nanotubes are dispersed in a viscous solution having conductivity, and irradiating a laser beam on the surface of the pattern.

SOLUTION: A printed pattern 14 is formed on a metal plate 131 in a form in which bundles 134 are covered with silver particles 133 combined by a binder 132 wherein glass particles are melted. Then, the multiple bundles 134 are made generally uniformly present in the pattern of the printed pattern 140. In addition, a laser beam is irradiated on the surface of the printed pattern 140, and the silver particles 133 and the binder 132 on the surface are thereby selectively removed, so that the bundles 134 are exposed. Additionally, a form in which only carbon nanotubes 135 are uniformly exposed on the surfaces of the bundles 134 can be provided by removing polyhedral carbon particles other than the carbon nanotubes 135 on the surfaces of the bundles 134 by means of the laser beam irradiation, so that more electron emission can be realized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-36243  
(P2000-36243A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 J 9/02 1/304		H 0 1 J 9/02 1/30	B F

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-203249

(22) 出願日 平成10年7月17日 (1998.7.17)

(71) 出願人 000117940  
伊勢電子工業株式会社  
三重県伊勢市上野町字和田700番地

(72) 発明者 上村 佐四郎  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

(72) 発明者 長廻 武志  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

(72) 発明者 余谷 純子  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

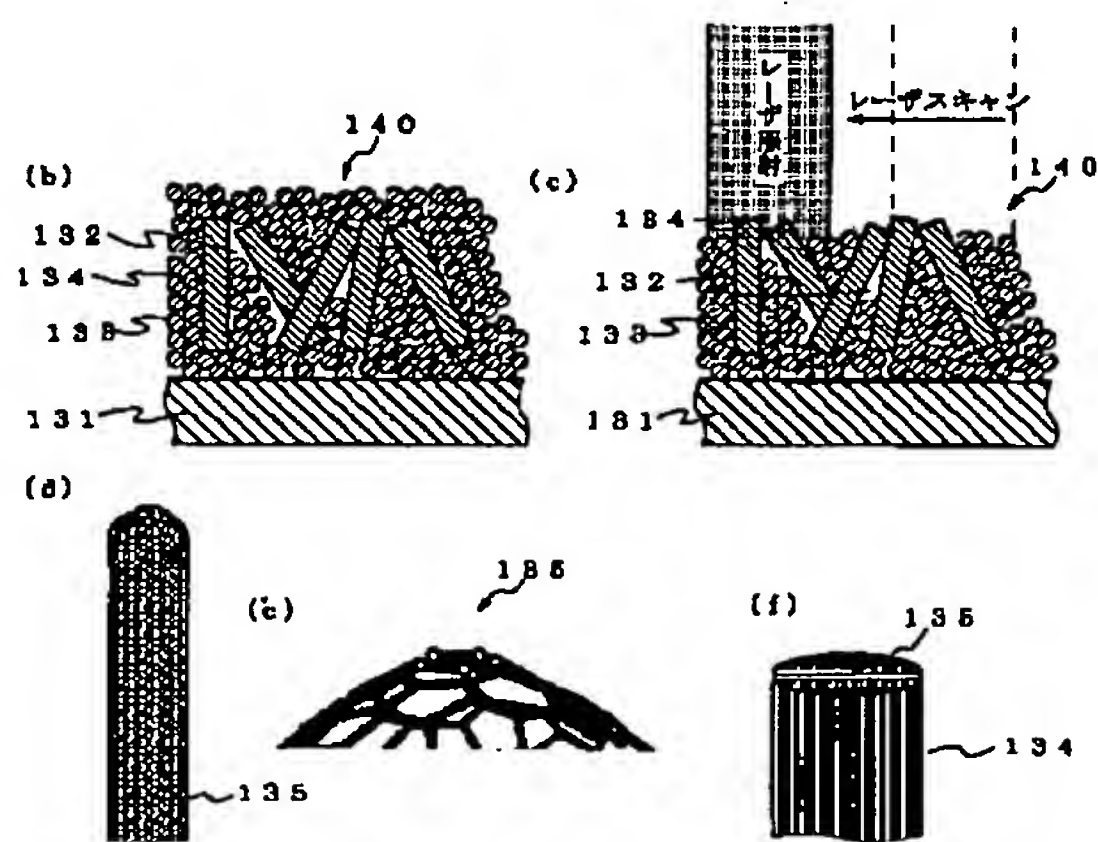
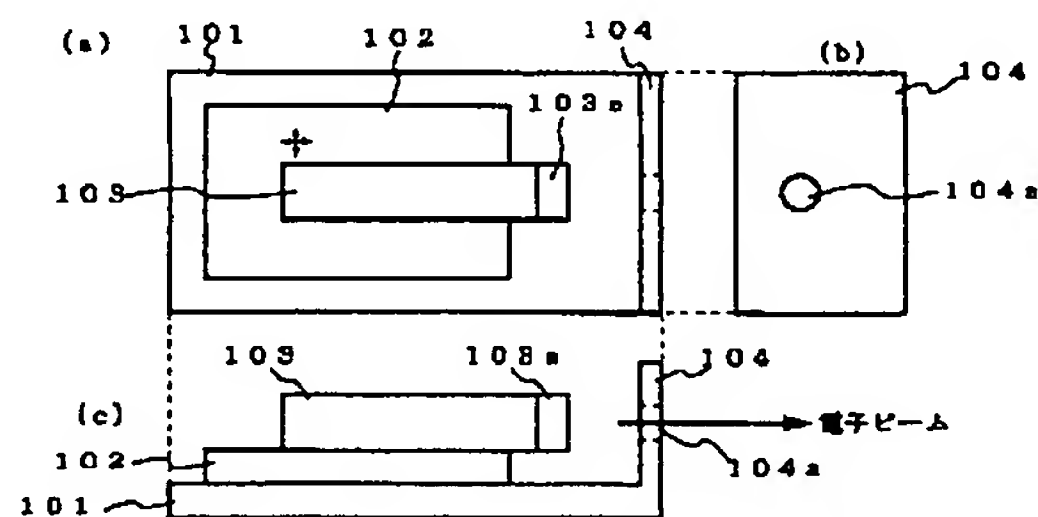
(74) 代理人 100064621  
弁理士 山川 政樹

(54) 【発明の名称】 電子放出源の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐性がありより多くの電子を放出させることができる電子放出源をより容易に作製できるようにする。

【解決手段】 印刷パターン140表面にレーザを照射することで、表面の銀粒子133およびバインダー132を選択的に除去し、バンドル134を露出させる。加えて、このレーザ照射により、露出したバンドル134表面においてカーボンナノチューブ135が露出した状態とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、前記パターン表面にレーザを照射することにより、前記パターン表面においては前記バンドル以外の物質を選択的に除去し、加えて、そのバンドルの表面においては前記カーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的に除去して前記カーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第2の工程とを備えたことを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の電子放出源の製造方法において、

前記粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、

前記第1の工程では、前記バンドルペースト中の前記ガラス粒子を融解し、前記金属粒子および前記バンドルをそれぞれをその融解したガラスにより前記基板上に接着固定することで前記パターンを形成し、

前記第2の工程では、前記パターン表面に存在する前記金属粒子および前記ガラスを除去することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の電子放出源の製造方法において、

前記第1の工程において、前記パターンは前記バンドルペーストを焼成して前記樹脂を除去して形成することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項4】 請求項2または3記載の電子放出源の製造方法において、

前記金属粒子は銀から構成されていることを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項5】 導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、前記パターンをプラズマに晒すことで、前記パターン表面の前記バンドル以外の導電性材料を選択的に除去して前記カーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第2の工程とを備えたことを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項6】 導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、前記パターンをプラズマに晒すことで、前記パターン表面の前記バンドル以外の導電性材料を選択的に除去する第2の工程と、

前記第2の工程の後で、前記パターンを酸素ガスのプラ

ズマに晒すことで、前記パターン表面に露出している前記バンドル表面の前記カーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的にエッチング除去して前記カーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第3の工程とを備えたことを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項7】 導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、前記パターンをプラズマに晒すことで、前記パターン表面の前記バンドル以外の導電性材料を選択的に除去する第2の工程と、

前記第2の工程の後で、前記パターンを水素ガスのプラズマに晒すことで、前記パターン表面に露出している前記バンドル表面の前記カーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的にエッチング除去して前記カーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第3の工程とを備えたことを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項8】 請求項5～7いずれか1項記載の電子放出源の製造方法において、

前記粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、

前記第1の工程では、前記バンドルペースト中の前記ガラス粒子を融解し、前記金属粒子および前記バンドルをそれぞれをその融解したガラスにより前記基板上に接着固定することで前記パターンを形成し、

前記第2の工程では、前記パターン表面に存在する前記金属粒子を除去することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項9】 請求項8記載の電子放出源の製造方法において、

前記第1の工程において、前記パターンは前記バンドルペーストを焼成して前記樹脂を除去して形成することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項10】 請求項8または9記載の記載の電子放出源の製造方法において、

前記金属粒子は銀から構成されていることを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項11】 請求項1, 4, 5いずれか1項記載の電子放出源の製造方法において、

前記導電性を有する粘性溶液は金属粒子が分散された熱硬化性の樹脂から構成され、

前記第1の工程において、前記パターンは前記バンドルペーストを加熱硬化させることで形成することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項12】 請求項1, 4, 5いずれか1項記載の電子放出源の製造方法において、



前記導電性を有する粘性溶液は、導電性を有する熱硬化性の高分子材料から構成され、

前記第1の工程において、前記パターンは前記バンドルペーストを加熱硬化させることで形成することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、真空配置された中で電子を放出する電子放出源の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子放出源としては、例えばテレビジョンに用いられる受像管の構成要素としての電子銃がある。この電子銃の基本的な構成は、図4に示すように、先端部が閉じた構成の陰極筒401の先端に、電子放出層402が形成されている。また、陰極筒401の内部にはヒータ403が備えられている。この陰極筒401は、マグネシウムや珪素などの還元剤をドーブした高純度のNiから構成し、厚さは0.1mm程度である。また、電子放出層402は、酸化バリウム・酸化カルシウム・酸化ストロンチウムのいわゆる三元酸化物から構成するようにしている。

【0003】そして、電子放出層402は、ヒータ403により800℃程度に加熱されると、主にバリウムが還元されて遊離し、この遊離されたバリウムが電子放出層402表面に向かい、これが電子放出を容易にしている。放出された電子ビームは、第1グリッド404で集められ、第2グリッド405、第3グリッド406、ホークス電極である第4グリッド407、第5グリッド408を通過して蛍光面409に収束される(図4(b))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、そのバリウムは使用中にガスと反応して消耗するので、常に電子放出層402内部から補給されるように作られている。しかし、多くの電子を放出させるために高電流を流そうとしても、そのバリウムの補給が十分にはできない。加えて、電子放出のために加熱されるが、電子放出層402は熱で劣化するという問題があった。また、電子放出層を形成するそれら酸化物は空気中ではきわめて不安定である。このため、電子放出層の作製においては、炭酸バリウム・炭酸カルシウム・炭酸ストロンチウムのいわゆる炭酸塩の形で塗布塗布し、これを例えば、受像管の製造において、各部品とともに組み込んだ上で、受像管を構成する真空管内を真空排気してエージングする段階で酸化物にするようにしている。このように、従来では、電子放出源を作製するために工数がかかるという問題もあった。

【0005】この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、耐性がありより多くの電子を放出させることができる電子放出源をより容易に作

製できるようにすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の電子放出源の製造方法は、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、パターン表面にレーザを照射することにより、パターン表面においてはバンドル以外の物質を選択的に除去し、加えて、そのバンドルの表面においてはカーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的に除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第2の工程とを備えるようにした。このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出し、加えて、その表面において、カーボンナノチューブが露出した状態となり、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。

【0007】また、上述の粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、そして、第1の工程では、バンドルペースト中のガラス粒子を融解し、金属粒子およびバンドルをそれぞれをその融解したガラスにより基板上に接着固定することでパターンを形成し、第2の工程では、パターン表面に存在する金属粒子およびガラスを除去するようにした。従って、第1の工程では、溶解したガラスにより複数の金属粒子がそれぞれ固着し、それらによってバンドルが覆われた状態にパターンが形成される。そして、第2の工程では、パターン表面における金属粒子や溶解したガラスなどが除去されるので、バンドルが露出した状態が得られ、そのバンドル表面においては、カーボンナノチューブが露出した状態となる。

【0008】また、この発明の電子放出源の製造方法は、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、パターンをプラズマに晒すことで、パターン表面のバンドル以外の導電性材料を選択的に除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第2の工程とを備えるようにした。このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出した状態となってバンドル以外の導電性物質が減少し、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。

【0009】また、この発明の電子放出源の製造方法は、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパ

ターンを基板上に形成する第1の工程と、パターンをプラズマに晒すことで、パターン表面のバンドル以外の導電性材料を選択的に除去する第2の工程と、第2の工程の後で、パターンを酸素ガスのプラズマに晒すことで、パターン表面に露出しているバンドル表面のカーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的にエッチング除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第3の工程とを備えるようにした。このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出し、加えて、その表面において、カーボンナノチューブが露出した状態となり、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。

【0010】また、この発明の電子放出源の製造方法は、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、パターンをプラズマに晒すことで、パターン表面のバンドル以外の導電性材料を選択的に除去する第2の工程と、第2の工程の後で、パターンを水素ガスのプラズマに晒すことで、パターン表面に露出しているバンドル表面のカーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的にエッチング除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第3の工程とを備えるようにした。このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出し、加えて、その表面において、カーボンナノチューブが露出した状態となり、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。

【0011】また、上述の粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、そして、第1の工程では、バンドルペースト中のガラス粒子を融解し、金属粒子およびバンドルをそれぞれをその融解したガラスにより基板上に接着固定することでパターンを形成し、第2の工程では、パターン表面に存在する金属粒子を除去するようにした。従って、第1の工程では、溶解したガラスにより複数の金属粒子がそれぞれ固着し、それらによってバンドルが覆われた状態にパターンが形成される。そして、第2の工程では、パターン表面における金属粒子が除去されるので、バンドルが露出した状態が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下この発明の実施の形態を図を参照して説明する。

実施の形態1

はじめに、この発明の第1の実施の形態における電子放出源の製造方法について説明する。この実施の形態1で

は、カーボンナノチューブの集合体であるバンドルを、導電性を有する粘性溶液である導電性ペースト中に分散させたバンドルペーストを用いて、電子放出源を製造するようにした。以下、電子銃を例にとり、その電子放出源の製造方法について説明する。

【0013】ここで、製造された電子放出源が配置される電子銃に関して、簡単に説明する。まず、図1に示すように、この電子銃は、基台101上にx y方向に移動可能な可動ステージ102を備え、その可動ステージ102上に先端部に電子放出源103aを備えた陰極103を配置している。また、陰極103の先端部延長上に、基台101に固定された状態で引き出し電極104が配置されている。なお、この引き出し電極104には、アパーチャ104aが形成されている。つまり、電子放出源103aと引き出し電極104とによる電界放出型冷陰極電子源で電子銃が構成されている。また、可動ステージ102を移動させて、アパーチャ104aに対する陰極103の先端部の位置と向きを制御することで、電子引き出し効率の最適化を図ることができる。

【0014】以下、その電子放出源103aの作製について説明する。まず、カーボンナノチューブを主成分とする長さ数10 $\mu$ mの針形状のバンドル（柱状グラファイト）と銀ペースト（導電性を有する粘性溶液）とを1:1の混合比で混練してバンドルペーストを作製する。ここで、銀ペーストは、粒径1 $\mu$ m程度の銀粒子（金属粒子）が粒径1 $\mu$ m程度のガラス粒子とともに、樹脂を溶剤に溶解した粘性のあるビヒクルに分散されている流動性を有するペーストである。また、ビヒクルとしては、分解および揮発性の良い材料を用い、例えば、大気空気中で300~400℃程度で加熱することで除去できるものである。また、ガラス粒子は、300~400℃程度で熔融するものを用いる。

【0015】次に、例えばスクリーン印刷などにより、例えばニッケル合金、ステンレス鋼、426合金などからなる所定の金属製の円板（金属板）上に、そのバンドルペーストをパターン塗布する。そして、その金属板とともに、この上に形成されたペーストパターンを、例えば、450℃程度に所定時間加熱することで焼成する。この結果、図1(b)に示すように、金属板（基板）131上には、ガラス粒子が熔融したバインダー132により結合した銀粒子133にバンドル134が覆われた状態に、印刷パターン140が形成される。

【0016】以上説明したように、ペースト状にして印刷することで、所望の形状にバンドル134からなる印刷パターン140を容易に形成することが可能となる。また、電子放出源として、電流を流す必要があるので、前述したように、銀粒子133を添加して、全体に導電性を備えた状態としている。そして、バンドルペーストにおいては、バンドル134と銀粒子133とがほぼ均一に分散した状態となっている。従って、形成された印



刷パターン140においても、そのパターン中に複数のバンドル134がほぼ均一に分散して存在していることになる。

【0017】ここで、バンドルを構成しているカーボンナノチューブについて説明すると、これは、例えば図1(d)に示すように、完全にグラファイト化して筒状をなし、その直径は4~50nm程度であり、その長さは1μmオーダーである。そして、図1(e)に示すように、その先端部は五員環が入ることにより閉じている。なお、おれることで先端が閉じていない場合もある。このカーボンナノチューブは、ヘリウムガス中で2本の炭素電極を1~2mm程度離れた状態で直流アーク放電を起こしたときに、陽極側の炭素が蒸発して陰極側の炭素電極先端に凝集した堆積物中に形成される。

【0018】すなわち、炭素電極間のギャップを1mm程度に保った状態で、ヘリウム中で安定なアーク放電を持続させると、陽極の炭素電極の直径とほぼ同じ径をもつ円柱状の堆積物が、陰極先端に形成される。その円柱状の堆積物は、外側の固い殻と、その内側のもろくて黒い芯との2つの領域から構成されている。そして、内側の芯は、堆積物柱の長さ方向にのびた繊維状の組織をもっている。その繊維状の組織が、上述したバンドルであり、堆積物柱を切り出すことなどにより、バンドルを得ることができる。なお、外側の固い殻は、グラファイトの多結晶体である。

【0019】そして、そのバンドルにおいて、カーボンナノチューブは、炭素の多面体微粒子(ナノポリヘドロン:nanopolyhedron)とともに、複数が集合している。そして、図1(f)に示すように、バンドル134は、カーボンナノチューブ135が、ほぼ同一方向を向いて集合した構造体である。なお、この図1(e)は、バンドル134を途中で切った断面をみる斜視図である。なお、カーボンナノチューブ135は、図1(d)、(e)では、グラファイトの単層が円筒状に閉じた形状として模式的に示した。しかし、これに限るものではなく、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造となっている形状もある。そして、それらの中心部分は、空洞となっている。

【0020】このカーボンナノチューブ135が、電界放出型冷陰極電子源として用いることができる。そして、カーボンナノチューブ135は、前述したように、その直径は4~50nm程度であり、その長さは1μmオーダーの微細な構造体である。従って、このカーボンナノチューブ135複数の集合体であるバンドル134を複数備えることで電子放出源を構成すれば、これは、非常に多くの電界放出型冷陰極電子源を備えたものとなる。すなわち、この電子放出源は、電子放出端を非常に多く備えた構造となる。そして、前述したバンドルペーストより形成した印刷パターン140においては、多く

のバンドル134がほぼ均一に分散した状態に形成されている。従って、この実施の形態1における電子放出源103aは、金属板131上に印刷パターン140を備え、その表面には非常に多くの電子放出源を備えた構造となっている。

【0021】しかしながら、図1(b)に示したように、印刷パターン140表面には、バンドル134がほとんど露出していない。これを、電子顕微鏡で観察すると、図2(a)の電子顕微鏡写真に示すように、表面にはバインダーで接着された状態の銀粒子しか見られない。このため、この状態では、電子放出端を備えていることになるカーボンナノチューブが隠れていることになる。この結果、この印刷パターン140に電界を加えても、電子放出がほとんど起こらない。このため、その印刷パターン140表面にすくなくともバンドル134を露出させる必要がある。

【0022】そこで、この実施の形態1では、印刷パターン140表面にレーザを照射することで、図1(c)に示すように、表面の銀粒子133およびバインダー132を選択的に除去し、バンドル134を露出させるようにした。この状態を電子顕微鏡で観察すると、図2(b)の電子顕微鏡写真に示すように、表面にはバンドルの先端が露出した状態が見られる。そして、銀粒子133を除去するようにレーザを照射することで、図2(c)の電子顕微鏡写真に示すように、バンドル表面においてカーボンナノチューブが露出した状態が得られる。

【0023】前述したように、バンドルは炭素の多面体微粒子とともに多数のカーボンナノチューブが集合しているものである。従って、バンドル表面は、カーボンナノチューブだけが露出しているわけではなく、炭素の多面体粒子も存在している。この多面体粒子からは電子放出が得られないので、バンドル表面にカーボンナノチューブだけが露出している状態が得られれば、より多くの電子放出が得られるようになる。そして、前述したようにレーザ照射することで、バンドル表面においては、カーボンナノチューブ以外の炭素成分である炭素の多面体粒子が選択的に除去されるので、バンドル表面ではカーボンナノチューブだけが均一に露出した状態が得られる。

【0024】ここで、レーザの照射は、例えば、YAGレーザを用い、電圧500Vで約1.1Jの条件で、0.6~0.7msの間隔のパルス照射を行えばよい。用いるレーザは、YAGレーザに限るものではなく、炭酸ガスレーザを用いるようにしても良い。このレーザ照射では、照射のパワーが不足すると、銀粒子やそれらを結合しているガラスなどが表面に残存し、電子放出の妨げとなる。一方、レーザ照射のパワーが過剰になると、今度は、カーボンナノチューブも熔融して飛散し、減少してしまうので好ましくない。

【0025】以上示したように、この実施の形態1によれば、電子放出源を構成する印刷パターン140を備えた金属板131において、印刷パターン140表面には、多くのバンドル134が露出した状態に形成される。加えて、そのバンドル134の表面に、カーボンナノチューブ135が一様に露出した状態が得られる。この結果、この実施の形態1によれば、電子が実際に放出される端部を備えた複数のカーボンナノチューブが、表面に均一に露出した状態で基板（金属板）上に配置された状態の電子放出源が得られる。また、カーボンナノチューブが均一に露出したバンドルは、導電性の粒子である銀粒子とともに基板上に固定されているので、ほぼ全てのバンドルを介して、ほぼ全てのカーボンナノチューブに電位を印加できる状態となっている。

【0026】そして、その電子放出源が、例えばスクリーン印刷によるパターン形成→焼成→レーザ照射処理といった簡便な方法で作製できる。ここで、機械的な切削研磨によっても、バンドルを覆っている銀粒子やバインダーなどを除去してバンドルおよびカーボンナノチューブを露出させることができる。しかし、このように切削研磨によると、切削かすが発生してそれらをクリーニング除去するなどの工程が増えてしまう。また、切削研磨では、バンドル表面にカーボンナノチューブを均一に露出させることが容易でなかった。しかしながら、この実施の形態1では、レーザ照射処理によってカーボンナノチューブを露出させるようにしているので、バンドルを覆っていた銀粒子やバインダーなどの切削かすが発生することがない。また、バンドルにおいてカーボンナノチューブを均一に露出させることができる。

【0027】なお、上述の実施の形態1では、印刷パターンを金属板上に形成するようにしたが、これに限るものではなく、絶縁性の基板上に形成するようにしても良い。この場合、印刷パターンに電位を与えるための配線が他に必要になる。また、上述では、導電性を有する粘性溶液として銀ペーストを用いるようにしたが、これに限るものではなく、他の導電性ペーストを用いるようにしても良い。例えば、銀粒子をエポキシ樹脂に分散させた導電性接着剤を用いるようにしても良い。また、銀と銅の合金からなる粒子をもちいた導電性ペーストを用いるようにしても良い。また、導電性ポリマーを用いるようにしても良い。

#### 【0028】実施の形態2

次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。上記実施の形態1では、レーザ照射によりバンドルを露出させるようにしたが、これに限るものではなく、以下に示すように、プラズマを用いた選択的なドライエッチングを用いるようにしても良い。まず、カーボンナノチューブを主成分とする長さ数10 $\mu$ mの針形状のバンドル（柱状グラファイト）と銀ペーストとを1:1の混合比で混練してバンドルペーストを作製する。ここで、銀

ペーストは、1 $\mu$ m程度の銀粒子が粒径1 $\mu$ m程度のガラス粒子とともに、樹脂を溶剤に溶解した粘性のあるビヒクルに分散されている流動性を有するペーストである。また、ビヒクルとしては、分解および揮発性の良い材料を用い、例えば、大気空气中で300~400℃程度で加熱することで除去できるものである。また、ガラス粒子は、300~400℃程度で熔融するものを用いる。

【0029】次に、このバンドルペーストを、例えばスクリーン印刷などにより、例えばニッケル合金、ステンレス鋼、426合金などからなる所定の金属製の円板（金属板）上にパターン塗布する。そして、その金属板とともに、この上に形成されたペーストパターンを、例えば、450℃程度に所定時間加熱することで焼成する。この結果、図3(a)に示すように、金属板301上には、ガラス粒子が熔融したバインダー302により結合した銀粒子303にバンドル304が覆われた状態に、印刷パターン310が形成される。以上説明したように、ペースト状にして印刷することで、バンドルからなる印刷パターンを所望の形状に容易に形成することが可能となる。また、電子放出源として、電流を流す必要があるので、前述したように、銀粒子を添加して、全体に導電性を備えた状態としている。

【0030】以上のことは、前述した実施の形態1と同様である。そして、この実施の形態2においては、印刷パターン310を例えばアルゴンガスのプラズマに晒すことで、その表面の特に銀粒子303を選択的にエッチング除去する。このエッチングでは、アルゴン（不活性ガス）のプラズマによる主にスパッタエッチングにより、印刷パターン310表面をドライエッチングする。このドライエッチングにおいては、銀のエッチング速度がカーボンの約20倍と速い。このため、カーボンから構成されているバンドル304がほとんどエッチングされない状態で、銀粒子303を選択的にエッチング除去できる。この結果、図3(b)に示すように、プラズマエッチング加工された印刷パターン310a表面では、バンドル304が露出した状態となる。このように、表面に銀粒子があまりない状態とすることで、電位を印加された印刷パターン310a表面では、バンドル304を構成するカーボンナノチューブにより電界が集中しやすくなる。

【0031】表面に銀粒子が多数存在したり、また、前述したように表面がほぼ銀粒子で覆われた状態では、形成した印刷パターンに電位を印加すると、表面に存在する銀粒子に電界が分散してしまう。この結果、上述の図3(a)に示した印刷パターン310の状態では、実際に電子を放出するカーボンナノチューブへの電界の集中が抑制されてしまう。しかしながら、この実施の形態2によれば、バンドル304が表面に露出した状態とし、表面に導電性を有する銀粒子303があまり存在しない



状態とした。この結果、この実施の形態2によれば、形成された印刷パターン310aにおいては、バンドル304を構成しているカーボンナノチューブにより電界が集中し易くなり、より電子が放出されやすくなる。

#### 【0032】実施の形態3

次に、この発明の第3の実施の形態について説明する。上述した実施の形態2においては、図3(b)に示しように、印刷パターン310a表面において、あまり銀粒子303が存在しないようにし、主にバンドル304が露出しているようにした。この実施の形態3では、それに加えて、バンドル304表面において、前述した実施の形態1と同様に、カーボンナノチューブが均一の露出した状態とする。

【0033】すなわち、この実施の形態3では、前述の実施の形態2によるアルゴンガスのプラズマエッチングの後で、酸素ガスのプラズマによる処理を行うようにしたものである。ここで、酸素ガスではなく、水素ガスのプラズマ処理を行うようにしても良い。酸素ガスのプラズマによるドライエッチングでは、おもにエッチング対象物の構成元素と酸素とが揮発性の化合物を構成することを利用し、エッチング対象物をエッチングするようにしている。水素ガスにおいても同様である。ここで、バンドルをその酸素プラズマや水素プラズマに晒すと、バンドルを構成するカーボンナノチューブよりも、その他の炭素組成物である炭素の多面体微粒子の方が、選択的に酸素や水素との反応を起こして二酸化酸素や炭化水素となって気化することでエッチング除去される。

【0034】従って、前述した実施の形態2により得られた、印刷パターン310aが形成された金属板301からなる電子放出源を酸素プラズマ処理することで、露出しているバンドル304の表面に、一様にカーボンナノチューブ先端が露出した状態が得られる。従って、この実施の形態3による電子放出源は、前述した実施の形態1と同様に、電子放出端を非常に多く備えた構造に作製されたことになる。そして、この実施の形態3においても、電子放出源が、例えばスクリーン印刷によるパターン形成→焼成→プラズマ処理といった簡便な方法で作製できる。

【0035】ところで、上述では、電子銃を例にとり説明したが、電子放出源の適用対象としてはこれに限るものではない。例えば、蛍光表示装置の電子放出源として用いるようにしてもよいことはいうまでもない。この場合、蛍光表示装置を構成する真空容器内に電子放出源を配置し、それに対向して蛍光体層が形成された陽極をその真空容器内に配置し、電子放出源から放出された電子を蛍光体層に衝撃させる構成とすればよい。ここで、陽極を引き出し電極として用いるようにしてもよく、また、蛍光体層と電子放出源との間に引き出し電極を備える構成としてもよい。

【0036】また、上述では、カーボンナノチューブの

集合体であるバンドルを用いるようにしたが、このバンドルを細かく粉砕して用いるようにしても良い。また、バンドルを分解してカーボンナノチューブ単体の状態として用いるようにしても良い。また、前述したように、カーボンナノチューブは、単層の状態や多層の状態があったり、また、先端部が五員環となって閉じた状態のものや、五員環がなく閉じていない状態もある。ここで、多層の状態で先端部が開放しているカーボンナノチューブを用いた場合が、より多くの電子放出を得ることができる。

#### 【0037】

【発明の効果】以上説明したように、この発明では、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、パターン表面にレーザーを照射することにより、パターン表面においてはバンドル以外の物質を選択的に除去し、加えて、そのバンドルの表面においてはカーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的に除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第2の工程とを備えるようにした。ここで、例えば、上述の粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、そして、第1の工程では、バンドルペースト中のガラス粒子を融解し、金属粒子およびバンドルをそれぞれをその融解したガラスにより基板上に接着固定することでパターンを形成し、第2の工程では、パターン表面に存在する金属粒子およびガラスを除去するようにした。

【0038】このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出し、加えて、その表面において、カーボンナノチューブが露出した状態となり、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。このように、この電子放出源はカーボンナノチューブから電子が放出される構成なので、従来の熱電子電子放出現に比較してより耐性を向上させることができる。また、バンドルペーストを用いてパターンを形成するようにしているので、容易に電子放出源が作製できるようになる。また、露出しているバンドル表面において、一様にカーボンナノチューブが露出した状態が得られるので、より多くの電子放出量が得られる。

【0039】また、この発明では、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、パターンをプラズマに晒すことで、パターン表面のバンドル以外の導電性材料を選択的に除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出

源を形成する第2の工程とを備えるようにした。ここで、例えば、上述の粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、そして、第1の工程では、バンドルペースト中のガラス粒子を融解し、金属粒子およびバンドルをそれぞれをその融解したガラスにより基板上に接着固定することでパターンを形成し、第2の工程では、パターン表面に存在する金属粒子を除去するようにした。

【0040】このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出した状態となってバンドル以外の導電性物質が減少し、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。このように、この電子放出源はカーボンナノチューブから電子が放出される構成なので、従来の熱電子電子放出源に比較してより耐性を向上させることができる。また、バンドルペーストを用いてパターンを形成するようにしているので、容易に電子放出源が作製できるようになる。また、パターン表面では、バンドル以外の導電性物質を減少させているので、カーボンナノチューブにより多くの電界を集中させることができる。

【0041】また、この発明では、導電性を有する粘性溶液に複数のカーボンナノチューブが集合して構成されたバンドルを分散させたバンドルペーストを用意し、このバンドルペーストからなるパターンを基板上に形成する第1の工程と、パターンをプラズマに晒すことで、パターン表面のバンドル以外の導電性材料を選択的に除去する第2の工程と、第2の工程の後で、パターンを酸素ガスもしくは水素ガスのプラズマに晒すことで、パターン表面に露出しているバンドル表面のカーボンナノチューブ以外の炭素成分を選択的にエッチング除去してカーボンナノチューブより電子を放出する電子放出源を形成する第3の工程とを備えるようにした。ここで、例えば、上述の粘性溶液は、樹脂を溶解することで粘性を備えた溶剤中に複数のガラス粒子および複数の金属粒子が分散され、そして、第1の工程では、バンドルペースト中のガラス粒子を融解し、金属粒子およびバンドルをそ

れぞれをその融解したガラスにより基板上に接着固定することでパターンを形成し、第2の工程では、パターン表面に存在する金属粒子を除去するようにした。

【0042】このように作製した電子放出源では、パターン表面においてバンドルが露出し、加えて、その表面において、カーボンナノチューブが露出した状態となり、真空中でその電子放出源に電位を印加するとカーボンナノチューブに高電界が集中し、このカーボンナノチューブの先端より電子が放出される。このように、この電子放出源はカーボンナノチューブから電子が放出される構成なので、従来の熱電子電子放出源に比較してより耐性を向上させることができる。また、バンドルペーストを用いてパターンを形成するようにしているので、容易に電子放出源が作製できるようになる。また、露出しているバンドル表面において、一様にカーボンナノチューブが露出した状態が得られるので、より多くの電子放出量が得られる。そして、この発明によれば、カーボンナノチューブより電子を放出させるようにしたので、従来のように使用中にガスと反応して熱電子発生源が消耗するなどのことが無く、より長期に安定してより多くの電子を放出させることができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の第1の実施の形態における電子放出源およびそれを用いた電子銃の構成を示す構成図である。

【図2】 図1に示した印刷パターン140の表面を電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

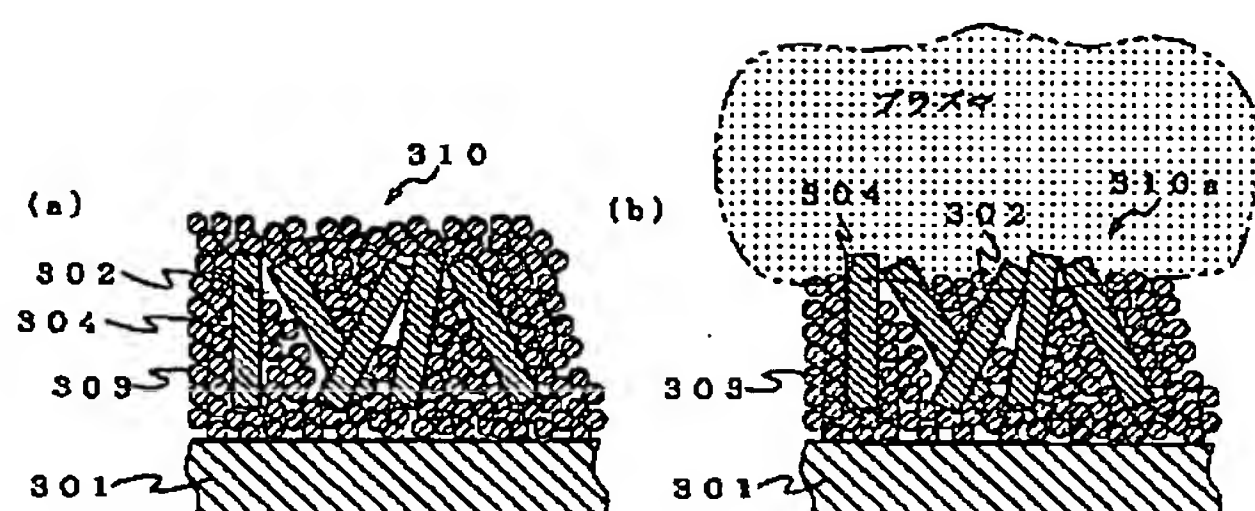
【図3】 この発明の第2の実施の形態における電子放出源の要部構成を示す構成図である。

【図4】 従来の電子放出源を用いた電子銃の構成を示す説明図である。

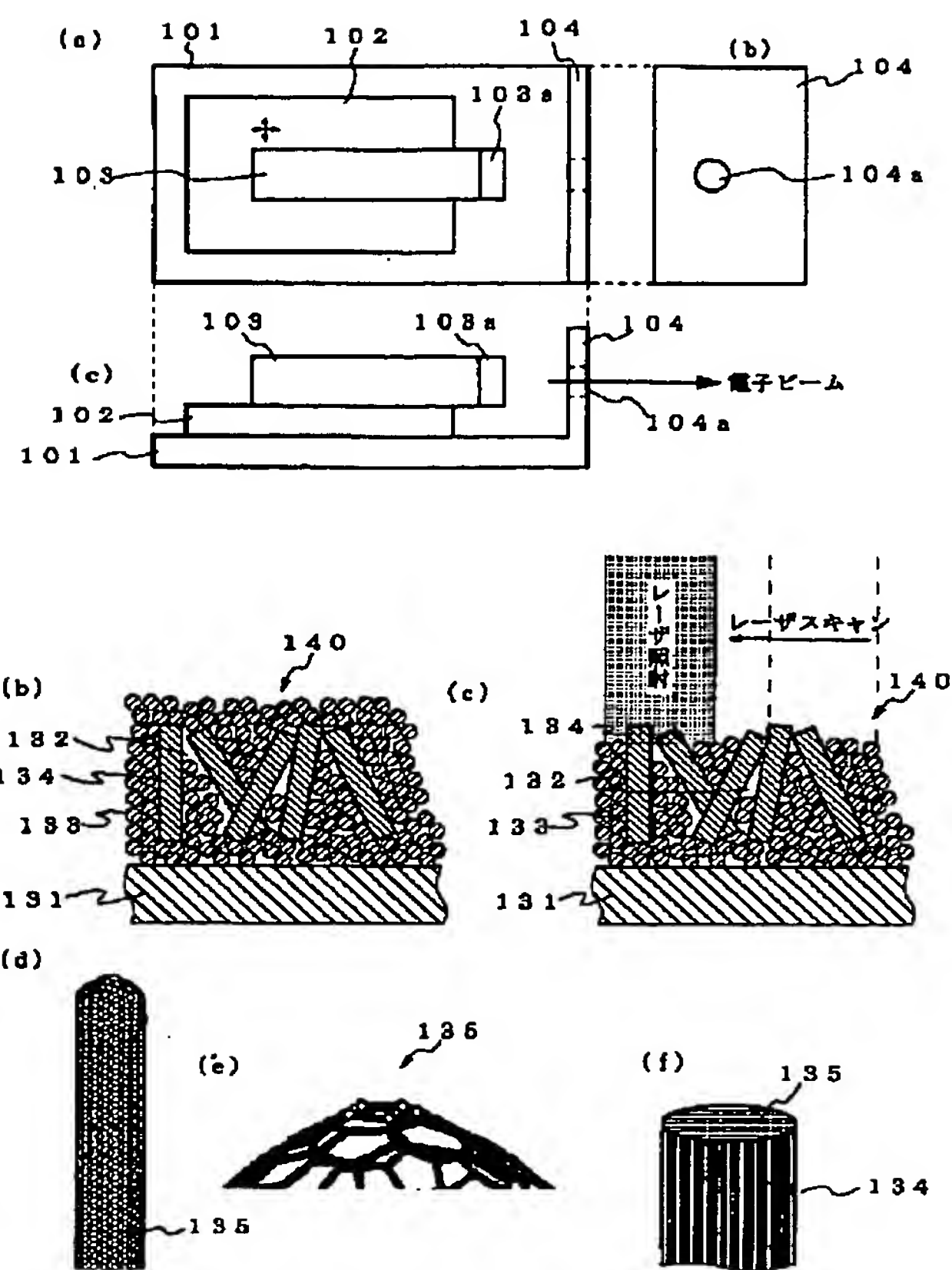
【符号の説明】

101…基台、102…可動ステージ、103…陰極、103a…電子放出源、104…引き出し電極、104a…アパーチャ、131…金属板、132…バインダー、133…銀粒子、134…バンドル、135…カーボンナノチューブ、140…印刷パターン。

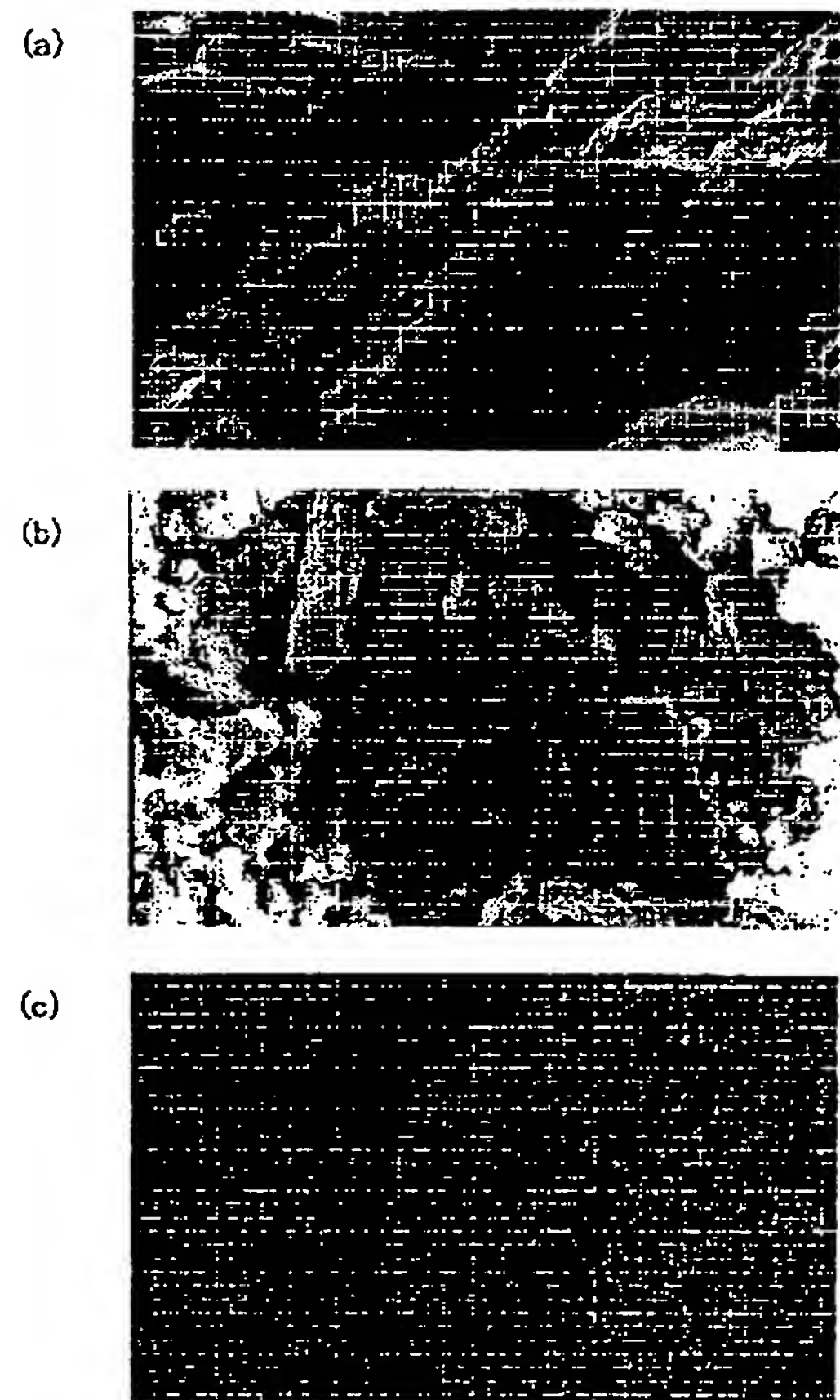
【図3】



【図1】



【図2】



【図4】

